

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-055056

(43)Date of publication of application : 29.03.1985

(51)Int.Cl. C08L 71/02
C08K 3/10
C08K 5/54

(21)Application number : 58-162946 (71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 05.09.1983 (72)Inventor : MIYAKOSHI MASANOBU
FUTATSUMORI KOJI
KONDO KIYOHIO

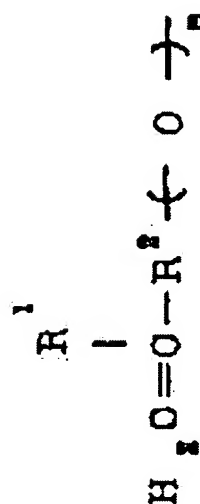
(54) CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled compsn. which can be cured to a depth at a constant rate and gives cured articles having excellent antistatic properties and tack, consisting of a specified polyether polymer, an organohydrogenpolysiloxane and platinum (compd.).

CONSTITUTION: An organohydrogenpolysiloxane (A) contg. at least two Si-bonded hydrogen groups in such a proportion as to give 0.2W10 Si-bonded hydrogen groups per unsaturated group in component C described below and 1W500ppm of platinum or a platinum compd.

(B) such as chloroplatinic acid are blended with a polyether polymer (C) having an MW of 300W30,000 and composed of 60W 0.2mol% of a unit of the formula (wherein R1 is H, a 1W20C monovalent hydrocarbon group ; R2 is a 1W20C bivalent org. group ; a is 0, 1) and 40W 99.8mol% of a unit of the formula -R3O- (wherein R3 is a 2W4C bivalent hydrocarbon group) to obtain a curable compsn. The compsn. is then heated at room temp. to 150°C to cure it.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-55056

⑪ Int.Cl.⁴C 08 L 71/02
C 08 K 3/10
5/54

識別記号

CAF
CAF

庁内整理番号

8319-4J

⑬ 公開 昭和60年(1985)3月29日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 硬化性組成物

⑮ 特 願 昭58-162946

⑯ 出 願 昭58(1983)9月5日

⑰ 発 明 者 宮 越 雅 信 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

⑱ 発 明 者 ニ ッ 森 浩 二 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

⑲ 発 明 者 近 藤 清 宏 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコン電子材料技術研究所内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山本 亮一

明 細 書

1. 発明の名称

硬化性組成物

2. 特許請求の範囲

1. A)
$$\text{H}_2\text{O}=\text{N}-\overset{\text{R}^1}{\underset{|}{\text{R}}}+\text{O}-\text{R}^2 \rightarrow \text{a}$$
 単位 60～

0.2モル%、 $-\text{R}^1\text{O}-$ 単位 40～

99.8モル% (ここに R^1 は水素原子または炭素数1～20の1価炭化水素基、 R^2 は炭素数1～20の2価の有機基、 R^3 は炭素数2～4の2価の炭化水素基、aは0または1) からなる、分子量が300～

30,000であるポリエーテルポリマー

B) 1分子中に少なくとも2個のけい素結合水素基を有する、上記A)成分中の不飽和基量に対し0.2～10倍モル量のけい素

結合水素基を供給する量のオルガノハイド

ロジエンポリシロキサン、

C) 触媒量の白金または白金系化合物

とからなることを特徴とする硬化性組成物

2. B)成分にその1ppm以上のパラジウム、ニッケル、マグネシウム、亜鉛から選択される金属粉末を添加してなる特許請求の範囲第1項記載の硬化性組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は硬化性組成物、特に帯電防止性、粘着性のすぐれた硬化性組成物に関するものである。

室温硬化性組成物についてはすでに各種のものが公知とされており、これには例えばポリエーテルウレタン樹脂、シリコン樹脂を主体とするものが多用化されているけれども、このポリエーテルウレタン樹脂系のものには安価で帯電防止性にもすぐれているという利点があるが、可変時間が

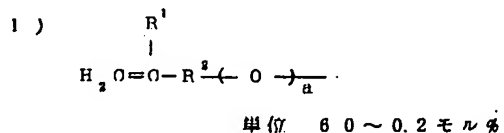
短く、加水分解に不安定であるという不利があり、シリコン系のものには加水分解に安定で可長時間も長いという利点があるものの、高価で帯電し易いという欠点がある。また、この種の硬化性組成物についてはオキシアルキレン系重合体の末端にけい素結合官能基を導入したものも知られている(特開昭50-156599号公報、特開昭53-129247号公報参照)が、これには①硬化に水分が必要とされるため、本質的に湿気を不都合とするところには使用できない、②空気中の水分で硬化するとき表面から硬化が進行するので10mm以上の厚さのものでは数日～1週間の硬化時間が必要となる、③硬化時に副生する縮合生成物が金属を腐蝕させたり、プラスチックを劣下させる、④副生物が不快臭を伴うことがあるため、室内では使いにくい、という欠点がある。

本発明はこのような不利を解決した硬化性組成物に関するものであり、これは

- 3 -

≡SiH基を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを添加し、これらを白金系触媒の存在下に反応させれば、室温～加熱の広範囲の温度範囲で硬化が深部まで均一な速度で行なわれること、またこの硬化物にはすぐれた帯電防止性と適宜の粘着性が与えられるということを見出し、このポリエーテルポリマーの構造、オルガノハイドロジェンポリシロキサンの添加量などについての研究を進め、本発明を完成させた。

本発明の硬化性組成物の主剤となるA)成分としてのポリエーテルポリマーは、前記したように



2) $-R^3O-$ $40 \sim 99.8 \text{ モル\%}$ とからなるものであり、この R^1 は水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、

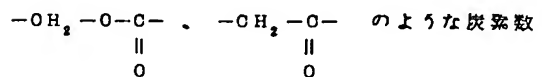
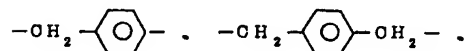
- 5 -

A) $\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ H_2O=C-R^2-(O)_a- \end{array}$ 単位 $60 \sim 0.2 \text{ モル\%}$ 、 $-R^3O-$ 単位 $40 \sim 99.8 \text{ モル\%}$ (ここに R^1 は水素原子または炭素数1～20の1価炭化水素基、 R^2 は炭素数1～20の2価の有機基、 R^3 は炭素数2～4の2価炭化水素、aは0または1) からなる。分子量が300～30,000であるポリエーテルポリマー、B) 1分子中に少なくとも2個のけい素結合水素基(≡SiH基)を有する。上記A)成分中の不飽和基量に対し0.2～1.0倍モル量の≡SiH基を供給する量のオルガノハイドロジェンポリシロキサン、およびC)触媒量の白金または白金系化合物とからなることを特徴とするものである。

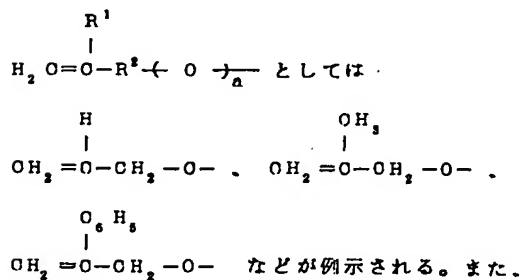
これを説明すると、本発明者らはポリエーテルポリマーを主体とする硬化性組成物の改質について種々検討した結果、このポリエーテルポリマーを脂肪族不飽和基を有するものとし、これに

- 4 -

トリール基などのアラルキル基など示される炭素数1～20の1価炭化水素、 R^2 は $-CH_2-$ 、



1～20の有機基とされるので、この



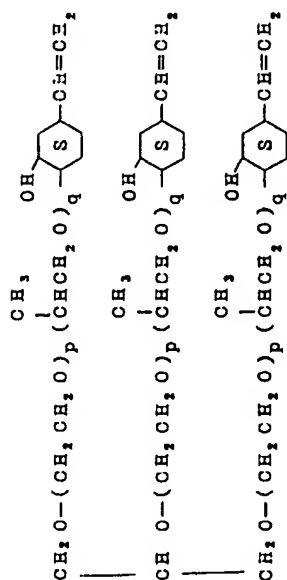
R^3 はエチレン基、プロピレン基、ブチレン基などのような炭素数2～4の2価炭化水素、aは0または1とされるものであるが、このポリ

- 6 -

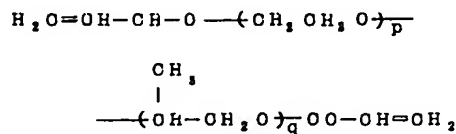
マーはその末端に脂肪族不飽和基を有するものであれば構造的には線状、分枝状のいずれであつてもよい。しかし、これはその主鎖となる $-R^1O-$ 基が40モル%より少ないと分子鎖長が短くなつて本組成物の弾性が低下し、これが99.8モル%以上となると分子鎖長が長くなつて高粘度のものとなるか、または固体状になつて取り扱いにくいものとなるので、このポリエーテルポリマーは上記した脂肪族不飽和基を含む単位の60~99.8モル%と $-R^1O-$ 単位の40~99.8モル%とからなるものとする必要がある。なお、このものはその分子数が300~30,000の範囲のものであればよいが、この組成物から得られる硬化物を好ましい機械的強度を有するものとするということからは分子数1,000以上とすることが好ましく、これを液状ポリマーとして取扱うということからは10,000以下とすることがよい。

このポリエーテルポリマーは1分子中に1.5個

- 7 -



以上の官能基としての脂肪族不飽和基を有するものとすることがよく、これは式



(こゝに p、q は同時には 0 にならない 0 以上の整数)

で示される両末端がアリル基で封鎖されたものとすればよいが、これは多官能性のものであつてもよく、これには

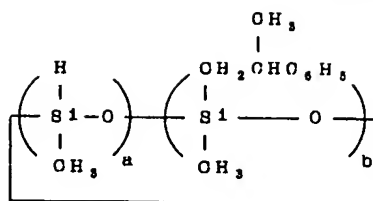
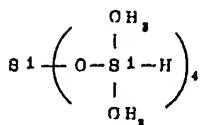
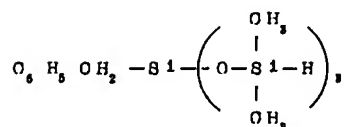
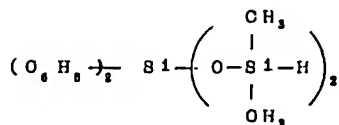
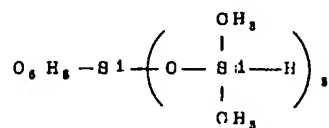
- 8 -

などが例示される。

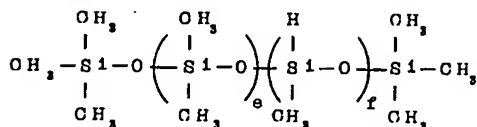
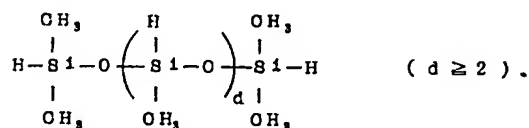
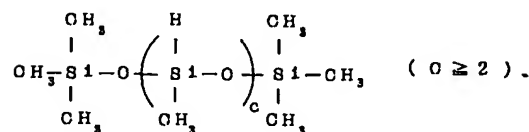
なお、このポリエーテルポリマーは公知の方法で作ればよく、例えば市販のポリエーテルの末端の OH 基を、不飽和基を有し、アルコール性 OH 基との反応性を有する活性基をもつた有機化合物と反応させることによつて容易に得ることができる。

他方、このポリエーテルポリマーに添加される B) 成分としてのオルガノヒドロジエンポリシロキサンは上記した A) 成分を架橋させるための架橋剤として作用するものであり、これはその 1 分子中に少なくとも 2 個のけい素原子に結合した水素原子をもつものであることが必要とされる。このオルガノヒドロジエンポリシロキサンは通常市販されているものでよいが、上記 A) 成分と相溶性のあるものとすればより安定した性能をもつ硬化物を得ることができるので、環状構造体またはけい素原子数が 6 個までの比較的低分子量の

ものとするがよく、これには下記のようなものが例示される。



(a + b = 3 ~ 6, a ≥ 2)。



(e, f は正の整数)

- 1 1 -

なお、このオルガノハイドロシエンポリシロキサン(A)成分に対する添加量は(A)成分中の不飽和基1個に対しけい素結合水素基を0.2 ~ 1.0個与えるに充分な量とすればよいが、これは目的とする硬化物の物性に依じて調整すればよい。

また、本発明の組成物を構成する(C)成分としての白金または白金系化合物は、不飽和基と水素基との付加反応を進行させるための触媒として公知のものであり、これには白金黒あるいはアルミナ、シリカなどの担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、アルコール酸性塩化白金塩、塩化白金酸とオレフィンとの醋塩化合物などが例示される。この塩化白金酸、そのオレフィンとの醋塩などはアルコール系溶剤、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、炭化水素系溶剤などに溶解して使用することがよく、固体触媒についてはその分散性を上げるために細かく砕いたり、この担体を粒径が小さく比表面積の大きいものとするがよい。

- 1 3 -

- 1 2 -

この白金または白金系化合物の使用量は(A)成分と(B)成分とからなる組成物についての所望の硬化速度に応じて適宜調節すればよいが、経済的見地また良好な硬化物を得るためには上記した(A)成分と(B)成分との合計量に対し、塩化白金酸などのようにシロキサンに相溶するものは1 ~ 30 ppm、白金黒などの固体触媒については20 ~ 500 ppmの範囲で添加すればよい。

本発明の硬化性組成物は上記した(A) ~ (C)成分を混合することによつて得ることができるが、その硬化物の強度を向上させるために充填剤を添加してもよく、これにはフュームドシリカ、石英粉末、ガラス繊維、カーボン、酸化鉄、酸化チタンなどの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩を0 ~ 300部添加すればよい。また、この組成物はその硬化に際し、水素ガスを発生し、このガスによつて硬化物に発泡現象の生じることがあるが、このような場合に

- 1 4 -

はパラジウム、ニッケル、マグネシウム、亜鉛などのような水素吸収剤となる金属粉末を添加しておくことがよく、例えばパラジウムについては1 ppm以上、その他のものでは10 ppm以上を微粉末体として添加すればこの発泡現象を防止することができるという有利性が与えられる。

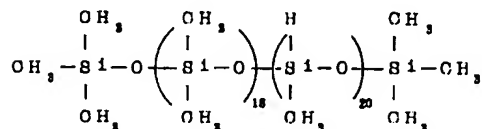
本発明の組成物は上記したA)成分とB)成分の分子構造、それらの配合比によつてこの硬化物の性状を粘着性ゲル状物から硬質のエラストマーにまで広範囲に変えることができるが、可塑剤、充填剤、顔料、染料、接着助剤、離形剤、酸化防止剤、可使時間延長剤、流動調節剤などを配合してもよく、これはまたトルエン、キシレン、ヘキサン、エーテルなどの適切な有機溶剤に希釈または懸濁させて使用してもよい。

本発明の組成物は室温で硬化させることもできるが、適度の温度に加熱して硬化させることがよい。しかし、この加熱は150℃以上とすると重

- 15 -

で示される分子量が約6,500で粘度が約3,200 cPである末端がアリル基で封鎖されたポリエーテルポリマー100部に、塩化白金酸のn-オクチルアルコール変性溶液(Pも濃度2.0%)0.1部、石英粉末25部、発泡防止剤としての325メツレユのパラジウム粉末0.5部および酸化防止剤イルガノックス1010(日本チバガイギー社製商品名)0.2部を添加し、これらを3本ロールで均一に分散させて混合物を作つた。

つぎにこの混合物100部に、平均分子式が



で示される粘度が20 cPであるメチルヒドロジエンポリシロキサンを2.0部、4.0部、6.0部添加し、均一に混合して3種の試料(試料底1~3)を作り、脱泡後80℃で1時間加熱して硬化

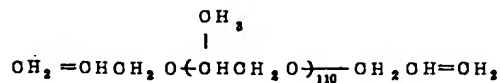
合体の劣下を招くことがあるので、50~100℃程度で硬化させることが望ましい。この組成物はA)成分とO)成分とを1つの梱包体とし、

B)成分またはB)成分をA)成分で希釈したものを2つ目の梱包体とした、いわゆる2液型組成物として貯蔵しておき、使用時にこれを1/1までの任意の割合で混合して硬化させることがよいが、これについては適宜の可使時間延長剤を添加して一液型組成物とし室温以下に冷蔵して保存するようにしてもよい。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中における部は重量部を、粘度は25℃における測定値を示したものである。

実施例 1.

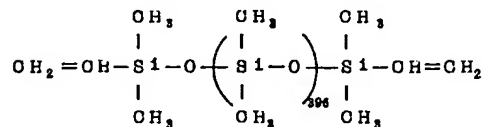
平均分子式が



- 16 -

させ、これらの物性をしらべたところ、第1表に示したとおりの結果が得られた。

なお、比較のために、平均分子式が



で示される分子鎖両末端がビニル基で封鎖された、粘度が約3,000 cPであるジメチルポリシロキサン100部に、上記と同じ白金触媒0.1部、石英粉末25部、反応制御剤としての

$[\text{OH}_2=\text{OH}(\text{OH}_3)\text{SiO}]_4$ で示されるメチルビニルシロキサン環状体0.2部を添加し、これらを3本ロールで均一に分散させて混合物を作り、これに上記したメチルヒドロジエンポリシロキサンを2.0部、4.0部、6.0部添加し、均一に混合して3種の試料(試料底4~6)を作成し、これについても前記と同様の方法で硬化させてその物

性をしらべたところ、その結果は第 1 表に併記したとおりであった。

なお、表中における帯電測定は尖戸商会製スタティックオネストメーターを使用し、10KVを30秒間帯電させたのちの特性を示したものである。

第 1 表

項目	区分	実施例			比較例		
		1	2	3	4	5	6
硬度 (JIS)	試料 A	5	25	20	26	24	22
引張り強さ (E_g/cm^2)		5	18	7	15	10	10
伸び (%)		450	220	160	280	220	260
帯電 10KV (30秒)	帯電量(V)	0.0125	0.0125	0.0125	0.92	0.92	0.92
	半減時間(秒)	0	0	0	6540	6600	6600
	消滅時間	60秒	60秒	60秒	8時間以上	8時間以上	8時間以上
表面粘着性 (指触)		あり	なし	なし	なし	なし	なし

- 19 -

実施例 2.

前記した実施例におけるポリエーテルポリオールを含む混合物に、同例で使用したメチルハイドロジエンポリシロキサンを 1.5 部添加して試料 7 を作り、同様にこれを 2.0 部添加して試料 8、
2.5 部添加して 9、3.0 部添加して試料 10、
3.5 部添加して試料 11 を作り、脱泡後これらを 80℃ で 1 時間加熱して硬化させたのち、次記の方法でその粘着力、クリーニング性をしらべたところ、第 2 表に示したとおりの結果が得られた。

1) 粘着力

イ) 圧接引剥し抵抗

硬化物を $2 \times 20 \times 150$ mm のシートとし、
PIOMA タツクメーター (東洋精機製商品名)
を用いて、荷重 500g、圧着時間 20 秒、
引剥しスピード 10 mm/分の条件で測定した。

ロ) ころがし抵抗

- 20 -

直径 20 mm × 長さ 80 mm の円筒型アルミニウム芯金に硬化物を 2 mm の厚さにコーティング成形して得たロール (重さ 30g) を、
30 cm 横線付きの角度 30° のステンレス製板上にセットしてころがし時の摩擦間通過時間を測定した。

2) クリーニング性

50 × 150 mm のベルベット布地上に 0.1 ~ 1.0 mm のカーゼ膜 0.02g を均一にまぶし、この上に前記ころがし抵抗に使用したロールを 500g の荷重で往復させたときのクリーニング性を測定した。

- 21 -

- 430 -

- 22 -

実施例 3.

実施例 1 における試料 3 と市販の縮合型の室温硬化性ポリエーテル組成物から 10 mm 厚さの試料を作り、これらを 25℃ に保持してゲル化するまでの可使用時間を測定すると共に、この 2 日経過後、3 日経過後の硬度を測定したところ、第 3 表の結果が得られ、これを 60℃ で 0.5 時間または 1 時間加熱硬化させたところ、第 4 表に示した通りの結果が得られた。

第 2 表

項 目	試料 3	7	8	9	10	11
		圧着引剥し抵抗(9)	200	120	70	10
粘 着 力		動かす	動かす	120	40	2
クリーニン グ性	目 視 判 定	0	0	0	若干 屑あり	屑 とれず
		0	0	0	0.01	0.02

- 2 3 -

- 2 4 -

第 3 表

試 料	硬化機構	ゲル化までの 所要時間 (可使用時間)	測定 部位	硬化時間	
				2 日	3 日
本発明品 (試料 3)	付加型	24 時間	上部	20	20
			下部	18	20
市 販 品	縮合型	15 分	上部	0	5
			下部	0	0

第 4 表

試 料	硬化機構	測定 部位	硬化時間	
			0.5 時間	1 時間
本発明品 (試料 3)	付加型	上部	15	20
		下部	15	20
市 販 品	縮合型	上部	0	0
		下部	0	0

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 井理士 山 本 亮 一

- 2 5 -

-431-